## **PCT**

## ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :		(11) Numéro de publication internationale: WO 98/44897					
A61K 7/06, 7/48	A1	43) Date de publication internationale: 15 octobre 1998 (15.10.98					
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR! (22) Date de dépôt international: 2 avril 1998 (6) (30) Données relatives à la priorité: 97/04221 7 avril 1997 (07.04.97) (71) Déposant: L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-750 (FR). (72) Inventeurs: DECOSTER, Sandrine; 107, avenue d'F-93800 Epinay sur Seine (FR). BEAUQUEY, 40, rue Gaston Paymal, F-92110 Clichy (FR). (74) Mandataire: LE BLAINVAUX, Françoise; L'Oréal 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedez	02.04.9  F 008 Par 'Enghie Bernar  – D.P.	CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet européen (AT, BE CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Publiée  Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification de.					
SILICON AND USES THEREOF		ATIONIC POLYMER WITH LOW MOLECULAR MASS AND A					
(54) Titre: COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTEN ET UNE SILICONE ET LEURS UTILISATION	ANT U	POLYMERE CATIONIQUE DE FAIBLE MASSE MOLECULAIRE					
(57) Abstract							
The invention concerns novel cosmetic compositions polymer containing diallyl dimethyl ammonium units with treated with these compositions are not heavy or greasy to	low me	ing in a cosmetically acceptable medium at least a silicon and at least a molecular mass by weight ( $5000 < M < 20000$ ). The keratin material in					
(57) Abrégé							
L'invention concerne de nouvelles compositions cos silicone et au moins un polymère comportant des unités du (5000 < M < 20.000). Les matières kératiniques traitées av	type di	comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins une lyl diméthyl ammonium de faible masse moléculaire moyenne en poide propositions n'ont pas un toucher chargé ou gras.					

## UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
ΑT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
ΑU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
ΑZ	Azerbaldjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzhékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

WO 98/44897 PCT/FR98/00670

# COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UN POLYMERE CATIONIQUE DE FAIBLE MASSE MOLECULAIRE ET UNE SILICONE ET LEURS UTILISATIONS.

- 5 La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins une silicone et au moins un polymère de faible masse moléculaire comportant des unités cationiques.
- Il est bien connu que des cheveux qui ont été sensibilisés (i.e. abîmés et/ou fragilisés) à des degrés divers sous l'action d'agents atmosphériques ou sous l'action de traitements mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations et/ou des permanentes, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer, et manquent de douceur.

15

20

25

30

Aussi, pour améliorer les propriétés cosmétiques des compositions détergentes ci-dessus, et plus particulièrement de celles qui sont appelées à être appliquées sur des cheveux sensibilisés (i.e. des cheveux qui se trouvent abîmés ou fragilisés notamment sous l'action chimique des agents atmosphériques et/ou de traitements capillaires tels que permanentes, teintures ou décolorations), il est maintenant usuel d'introduire dans ces dernières des agents cosmétiques complémentaires dits agents conditionneurs destinés principalement à réparer ou limiter les effets néfastes ou indésirables induits par les différents traitements ou agressions que subissent, de manière plus ou moins répétés, les fibres capillaires. Ces agents conditionneurs peuvent bien entendu également améliorer le comportement cosmétique des cheveux naturels.

Les agents conditionneurs les plus couramment utilisés à ce jour dans des shampooings sont les polymères cationiques, les silicones et/ou les dérivés siliconés, qui confèrent en effet aux cheveux lavés, secs ou mouillés, une facilité de démêlage, une douceur et un lissage accrus par rapport à ce qui peut être obtenu avec les compositions nettoyantes correspondantes qui en sont

exemptes. En outre, sur des cheveux sensibilisés, il est connu d'utiliser de préférence un mélange de silicone et de polymère cationique.

Cependant, l'usage des polymères cationiques dans ce but présente divers inconvénients. En raison de leur forte affinité pour les cheveux, certains de ces polymères se déposent de façon importante lors d'utilisations répétées, et conduisent à des effets indésirables tel qu'un toucher désagréable, chargé, un raidissement des cheveux, et une adhésion interfibre affectant le coiffage. Ces inconvénients sont accentués dans le cas de cheveux fins, qui manquent de nervosité et de volume.

L'invention a donc pour but de proposer des compositions cosmétiques présentant des propriétés cosmétiques améliorées, en particulier au niveau du toucher des cheveux ou de la peau.

15

10

Or, la demanderesse a maintenant trouvé qu'un polymère cationique défini ciaprès de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 20.000 permettait d'atteindre ces buts.

20 L'ir qu'

L'invention a ainsi pour objet une composition cosmétique, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins une silicone et au moins un polymère ou un copolymère comprenant au moins des motifs de formules (I) et/ou (II) définies ci-après de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 20.000.

25

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de traitement des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières des compositions cosmétiques selon l'invention.

30

Les différents objets de l'invention vont maintenant être détaillés. L'ensemble des significations et définitions des composés utilisés dans la présente invention données ci-dessous sont valables pour l'ensemble des objets de l'invention.

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant au moins des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques. Ainsi des copolymères comportant également des groupements anioniques seront désignés par le terme "polymère cationique".

Les compositions conformes à l'invention comprennent nécessairement un polymère ou un copolymère cationique comportant au moins des motifs répondant aux formules (I) et/ou (II) :

10

15

20

5

formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (1 à 5 atomes de carbone) ou R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

Ces polymères peuvent être notamment préparés selon les brevets US 3.996.146 et US 3.288,770.

De préférence, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent indépendamment l'un de l'autre, méthyle ou éthyle et R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène.

WO 98/44897 PCT/FR98/00670

Les polymères cationiques utilisés ont de préférence une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 5000 et 17.000 environ, et de préférence comprise entre 8000 et 15.000 environ.

5 Les masses moléculaires moyennes en poids sont mesurées par GPC (Chromatographie par perméation de gel).

La présente invention concerne également les copolymères comprenant des motifs de formule (I) et/ou (II). Les copolymères comprennent des motifs résultant de la copolymérisation avec les acides acrylique ou méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle en  $C_1$ - $C_{12}$ , les acrylates d'alkyle en  $C_1$ - $C_{12}$ , l'acrylamide.

10

15

20

25

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium de masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 9500 et 12500.

Selon l'invention, le ou les polymère cationique de faible masse moléculaire peuvent représenter de 0,001 % à 10 % en poids, de préférence de 0,005 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,01 % à 3 % en poids, du poids total de la composition finale.

Les silicones utilisables conformément à l'invention peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau ou dans la composition finale. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

Les silicones utilisables conformément à l'invention sont en particulier des polyorganosiloxanes insolubles dans la composition et peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

30 Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academie Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles. **WO 98/44897** 5

15

20

25

PCT/FR98/00670

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60° C et 260° C, et plus particulièrement encore parmi :

(i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 5 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHONE POULENC. le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHONE 10 POULENC, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/ méthylakylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :

On peut également citer les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane;

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à 5.10<sup>-6</sup>m²/s à 25° C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and toiletries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

On utilise de préférence des silicones non volatiles et plus particulièrement (i) les polyalkylsiloxanes ;

- (ii) les polyarylsiloxanes;
- (iii) les polyalkylarylsiloxanes;
- 5 (iv) les gommes de silicone ;
  - (v) les résines de silicone ;
  - (vi) les polyorganosiloxanes, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné :
- 10 (vii) les copolymères blocs ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives ;
  - (viii) les polymères siliconés greffés, à squelette organique non siliconé, constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère polysiloxane;
  - (ix) les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés, comprenant une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère organique ne comportant pas de silicone;
  - (x) ou leurs mélanges.

Parmi les polyalkylsiloxanes, on peut citer principalement :

25

15

- les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux triméthylsilyle,
   comme par exemple, et à titre non limitatif, les huiles SILBIONE de la série
   70047 commercialisées par RHONE POULENC, l'huile 47 V 500 000 de
   RHONE POULENC ou certaines VISCASIL de la GENERAL ELECTRIC;
- 30 les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux hydroxydiméthylsilyle telles que les huiles de la série 48 V de RHONE POULENC.

Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également mentionner les polyalkylsiloxanes vendus par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations commerciales ABILWAX 9800 et ABILWAX 9801 qui sont des polyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxanes.

5

Parmi les polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les polydiméthylméthylphénylsiloxanes ou les polydiméthyldiphénylsiloxanes, linéaires ou ramifiés tels que le produit DC 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING.

10

15

30

Les gommes de silicone, conformes à l'invention, sont des polyorganosiloxanes de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 200.000 et 1.000.000, utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les polyisobutylènes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécanes ou leurs mélanges.

On cite, par exemple, les composés suivants :

- polydiméthylsiloxane,
- 20 poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],
  - poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)],
  - poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)],
  - poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],
- 25 On peut citer, par exemple, les mélanges suivants :
  - 1) les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (DIMETHICONOL selon la nomenclature CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (CYCLOMETHICONE selon la nomenclature CTFA) tels que le produit Q2 1401 vendu par la société DOW CORNING ;
  - les mélanges formés à partir d'une gomme de polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique tels que le produit SF 1214 SILICONE FLUID de GENERAL

5

10

15

20

ELECTRIC qui est une gomme SE 30 de poids moléculaire 500.000 solubilisée dans la SF 1202 SILICONE FLUID (décaméthylcyclopentasiloxane);

3) les mélanges de deux polydiméthylsiloxanes (PDMS) de viscosité différente, notamment d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS tels que les produits SF 1236 et CF 1241 de la GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une huile SE 30 définie ci-dessus de viscosité 20 m²/s et d'une huile SF 96 de viscosité 5.10<sup>-5</sup> m²/s (15% de gomme SE 30 et 85% d'huile SF 96). Le produit CF 1241 est le mélange d'une gomme SE 30 (33%) et d'une PDMS (67%) de viscosité 10<sup>-3</sup> m²/s.

Les résines de silicone conformes à l'invention sont de préférence des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités :

R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>, RSiO<sub>3/2</sub>, SiO<sub>4/2</sub>, dans lesquelles R désigne un groupe hydrocarboné possédant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement phényle.Parmi ces produits, ceux particulièrement préféres sont ceux où R désigne un radical alkyle inférieur ou phényle.

Parmi ces résines, on peut citer le produit vendu sous le nom DOW CORNING 593 par DOW CORNING ou ceux vendus sous le nom SILICONE FLUID SS 4267 par la GENERAL ELECTRIC et qui sont des diméthyl/triméthypolylsiloxanes.

Les polyorganosiloxanes organomodifiés de l'invention sont des polysiloxanes tels que définis précédemment, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

On cite, par exemple, les polysiloxanes comportant :

30

25

a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy, comportant éventuellement des groupes alkyle, tels que le produit dénommé lauryl méthicone copolyol vendu sous le nom Q2 5200 par DOW CORNING;

- b) des groupements (per)fluorés, comme les groupements trifluoroalkyls tels que, par exemple, ceux vendus par SHIN ETSU sous le nom FL 100;
- 5 c) des groupements thiols;
  - d) des groupements carboxylates, tels que les produits décrits dans le brevet européen EP 185 507 de CHISSO CORPORATION ;
- e) des groupements hydroxylés, tels que les polyorganopolysiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR 85-16334 et en particulier les polyorganopolysiloxanes à fonction γ- hydroxypropyle :
- f) des groupements alcoxylés comportant au moins 12 atomes de carbone, tels que le produit SILICONE COPOLYMER F755 de SWS SILICONES et les produits ABILWAX 2428, ABILWAX 2434, ABILWAX 2440 de la société GOLDSCHMIDT.
  - g) des groupements acyloxyalkyls comportant au moins 12 atomes de carbone, tels que les polyorganosiloxanes décrits dans la demande de brevet français FR 88-17433 et en particulier les polyorganosiloxanes à fonction stéaroyloxypropyle.
    - h) des groupements amphotères;
- 25 i) des groupements bisulfites.

20

- j) des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP 342 834. On peut citer par exemple le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.
- k) des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2

8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; On utilise plus particulièrement les silicones dénommées amodiméthicone et triméthylsilylamodiméthicone selon la dénomination CTFA:

5

Les copolymères blocs ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives utilisés dans le cadre de la présente invention ont de préférence la formule générale suivante :

$$([Y(R2SiO)a R'2SiYO] [(CnH2nO)b])c (V)$$

10 dans laquelle:

- R et R', identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ne contenant pas d'insaturation aliphatique,
- n est un nombre entier allant de 2 à 4,
- a est un nombre entier supérieur ou égal à 5, de préférence compris entre 5 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
  - b est un nombre entier supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
  - c est un nombre entier supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 1000 et encore plus particulièrement entre 5 et 300.

20

25

- Y représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène,
- le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10.000, celui de chaque bloc polyoxyalkylène étant compris entre environ 300 et environ 10.000,
- les blocs siloxane représentent de 10 % environ à 95 % environ en poids du copolymère bloc,
- le poids moléculaire moyen en poids du copolymère bloc étant d'au moins 3.000
  et de préférence compris entre 5000 et 1000000 et encore plus particulièrement entre 10000 et 200000.

R et R' sont préférentiellement choisis parmi le groupe comprenant les radicaux alkyls comme par exemple les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, les radicaux aryls comme par exemple phényle, naphtyle, les radicaux aralkyls comme par exemple benzyle, phényléthyle, les radicaux tolyle, xylyle et cyclohexyle.

Y est de préférence -R"-, -R"-CO-, -R"-NHCO-, -R"-NH-CO-NH-R"'-NHCO, -R"-OCONH-R"'-NHCO-, où R" est un groupe alkylène divalent comme par exemple l'éthylène, le propylène ou le butylène et R" est un groupe alkylène divalent ou un groupe arylène divalent comme - $C_6H_4$ -, - $C_6H_4$ - $C_6H_4$ -, - $C_6H_4$ -C $C_6H_4$ -.

10

15

20

25

30

Encore plus préférentiellement, Y représente un radical alkylène divalent, plus particulièrement le radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ou le radical C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

La préparation des copolymères blocs mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention est décrite dans la demande européenne EP 0 492 657 A1, dont l'enseignement est inclus à titre de référence dans la présente description.

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, conformes à l'invention, sont choisis plus préférentiellement parmi ceux décrits dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives. Il s'agit de copolymères obtenus par polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de macromères siliconés ayant un groupe vinylique terminal ou bien des copolymères obtenus par réaction d'une polyoléfine comprenant des groupes fonctionnalisés et d'un macromère polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupes fonctionnalisés.

Des exemples de polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A- 0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

Selon l'invention, toutes les silicones peuvent également être utilisées sous forme d'émulsions ou de microémulsions.

10

15

20

Les silicones particulièrement préférées conformément à l'invention sont :

- les silicones non volatiles choisies dans la famille des polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle telles que les huiles ayant une viscosité comprise entre 0,2 et 2,5 m²/s à 25° C telles que les huiles de la séries DC200 de DOW CORNING en particulier celle de viscosité 60 000 Cst, des séries SILBIONE 70047 et 47 et plus particulièrement l'huile 70 047 V 500 000 commercialisées par la société RHONE POULENC, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol tels que les diméthiconol ou les polyalkylarylsiloxanes tels que l'huile SILBIONE 70641 V 200 commercialisée par la société RHONE POULENC;
- les mélanges d'organopolysiloxanes et de silicones cycliques tels que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING, et le produit SF 1214 commercialisé par la société GENERAL ELECTRIC;
- les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes notamment d'une gomme et d'une huile tels que le produit SF 1236 commercialisé par la société GENERAL ELECTRIC :

30

25

- la résine d'organopolysiloxane commercialisée sous la dénomination DOW CORNING 593 ;

- les polysiloxane à groupements aminés tels que les amodiméthicone ou les triméthylsilylamodiméthicone ;

Selon l'invention, la ou les silicone peuvent représenter de 0,001 % à 10 % en poids, de préférence de 0,005 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,01 % à 3 % en poids, du poids total de la composition finale.

Les compositions de l'invention contiennent en outre avantageusement au moins un agent tensioactif qui est généralement présent en une quantité comprise entre 0,1% et 60% en poids environ, de préférence entre 3% et 40% et encore plus préférentiellement entre 5% et 30%, par rapport au poids total de la composition.

Cet agent tensioactif peut être choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, amphotères, non-ioniques, cationiques ou leurs mélanges.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

#### (i) Tensioactif(s) anionique(s):

5

10

15

20

25

30

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants les alkylsulfates, les alkyléthersulfates. alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, αoléfine-sulfonates. paraffine-sulfonates les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates; les alkylsulfosuccinamates; les alkylsulfoacétates; les alkylétherphosphates; les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés ,les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersufates et leurs mélanges.

#### (ii) Tensioactif(s) non ionique(s):

5

10

15

20

25

30

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment a cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés. polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés

5

10

15

20

25

ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

#### (iii) Tensioactif(s) amphotère(s):

Les agents tensioactifs amphotères, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaïnes.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous les dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et de structures :

$$R_2 - CONHCH_2CH_2 - N(R_3)(R_4)(CH_2COO-)$$
 (2)

dans laquelle :  $R_2$  désigne un radical alkyle dérivé d'un acide  $R_2$ -COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle,  $R_3$  désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et  $R_4$  un groupement carboxyméthyle

et

$$R_5$$
-CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(B)(C) (3)

dans laquelle:

30 B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> -Y', avec z = 1 ou 2, X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub> - CHOH - SO3H

 $R_5$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_9$  -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$  ou  $C_{13}$ , un radical alkyle en  $C_{17}$  et sa forme iso, un radical  $C_{17}$  insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la société RHONE POULENC.

Dans les compositions conformes à l'invention, on utilise de préférence des mélanges d'agents tensioactifs et en particulier des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et d'agents tensioactifs amphotères ou non ioniques. Un mélange particulièrement préféré est un mélange constitué d'au moins un agent tensioactif anionique et d'au moins un agent tensioactif amphotère.

On utilise de préférence un agent tensioactif anionique choisi parmi les alkyl( $C_{12}$ - $C_{14}$ ) sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, les alkyl ( $C_{12}$ - $C_{14}$ )éthersulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium oxyéthylénés à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, le cocoyl iséthionate de sodium et l'alphaoléfine( $C_{14}$ - $C_{16}$ ) sulfonate de sodium et leurs mélange avec :

25

30

- soit un agent tensioactif amphotère tel que les dérivés d'amine dénommés disodiumcocoamphodipropionate ou sodiumcocoamphopropionate commercialisés notamment par la société RHONE POULENC sous la dénomination commerciale "MIRANOL C2M CONC" en solution aqueuse à 38 % de matière active ou sous la dénomination MIRANOL C32:

- soit un agent tensioactif amphotère de type zwittérionique tel que les alkylbétaïnes en particulier la cocobétaïne commercialisée sous la dénomination "DEHYTON AB 30" en solution aqueuse à 32 % de MA par la société HENKEL.
- On peut également utiliser des tensioactifs cationiques parmi lesquels on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les tensioactifs, les parfums, les agents nacrants, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

15

20

25

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est déterminée facilement par l'homme du métier selon sa nature et sa fonction.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être plus particulièrement utilisées pour le lavage ou le traitement des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, le cuir chevelu et plus particulièrement les cheveux.

En particulier, les compositions selon l'invention sont des compositions détergentes telles que des shampooings, des gels-douche et des bains moussants. Dans ce mode de réalisation de l'invention, les compositions comprennent une base lavante, généralement aqueuse.

WO 98/44897 PCT/FR98/00670

Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques et cationiques tels que définis ci-dessus.

La quantité et la qualité de la base lavante sont celles suffisantes pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant.

Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 2 % à 50 % en poids, de préférence de 10 % à 35 % en poids, et encore plus préférentiellement de 12 % à 25 % en poids, du poids total de la composition finale.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que la peau ou les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rincage à l'eau.

Ainsi, ce procédé selon l'invention permet le maintien de la coiffure, le traitement, le soin ou le lavage ou le démaquillage de la peau, des cheveux ou de toute autre matière kératinique.

20

25

30

15

10

Les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous forme d'après-shampooing à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

Les compositions de l'invention peuvent encore se présenter sous la forme de compositions lavantes pour la peau, et en particulier sous la forme de solutions ou de gels pour le bain ou la douche ou de produits démaquillants.

WO 98/44897 PCT/FR98/00670

Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de lotions aqueuses ou hydroalcooliques pour le soin de la peau et/ou des cheveux.

- Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, d'émulsion, de lotion épaissie ou de mousse et être utilisées pour la peau, les ongles, les cils, les lèvres et plus particulièrement les cheveux.
- Les compositions peuvent être également des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions peuvent être également de compositions de maquillage telles que des fonds de teint, des crèmes de jour teintées, des mascaras, des fards à joues et à paupières, des rouges à lèvres, des vernis à ongles.

Dans tout ce qui suit ou ce qui précède, les pourcentages exprimés sont en poids.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

Dans les exemples, MA signifie matière active.

30

#### **EXEMPLE 1**

On a réalisé deux compositions de shampooing, l'une conforme à l'invention (composition A) et l'autre comparative (composition B) :

	l A	В
	Invention	Comparatif
- Lauryléthersulfate de		
sodium (C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> à 70/30) à		
2,2 moles d'oxyde d'éthylène	15,5 gMA	15,5 gMA
(MA = matière active)		
- Disodium cocoampho	2,56 gMA	2,56 gMA
diacétate (*)		
- Silicone aminée (***)	1,05 gMA	1,05 gMA
- Silicone (60 000 cSt) (****)	2 g	2 g
- Homopolymère de chlorure		
de diallyl diméthylammonium	0,6 g	
de Mw ≈ 11000		
- Homopolymère de chlorure		
de diallyl diméthylammonium		0,6 g
de Mw ≈ 400.000 (MERQUAT		
100 de CALGON)		
- Distéarate d'éthylèneglycol	1,5 g	1,5 g
- Acide polyacrylique réticulé	0,2 g	0,2 g
(**)		
- Monoisopropanolamide	0,9 g	0,9 g
d'acides de coprah		
- Acide citrique qs pH	5	5
- Eau déminéralisée qs	100 g	100 g

<sup>5 (\*)</sup> MIRANOL C2M commercialisé par RHONE POULENC

<sup>(\*\*)</sup> CARBOPOL 980 commercialisé par GOODRICH

(\*\*\*): Amodiméthicone commercialisée en émulsion cationique à 35% de matière active sous la dénomination FLUID DC 939 par la société DOW CORNING

(\*\*\*\*): Polydiméthylsiloxane de viscosité 60 000 cSt commercialisé par la société
5 DOW CORNING sous la dénomination FLUID DC 200 - 60 000 cSt.

On effectue un shampooing en appliquant environ 12 g de la composition A sur des cheveux naturels préalablement mouillés. On fait mousser le shampooing puis on rince abondamment à l'eau.

On procède selon le même mode opératoire que ci-dessus avec la composition comparative B.

Un panel d'experts évalue le démêlage, le toucher des cheveux mouillés, le démêlage, le toucher, la légèreté, la douceur et le lissage des cheveux séchés.

Le toucher des cheveux traités avec la composition A est naturel et sans charge alors que ceux traités avec la composition B contenant un polymère de même structure mais de masse moléculaire élevée ont un toucher chargé. Les cheveux ne semblent pas propres.

25

20

#### EXEMPLE 2

On a préparé un shampooing de composition suivante :

30 - Lauryléthersulfate de sodium (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> à 70/30) à

2,2 moles d'oxyde d'éthylène en solution aqueuse

à 70% de MA (MA = matière active)

15,5 gMA

Disodium cocoampho diacétatet(\*)

2,56gMA

	<ul> <li>Polydiméthylsiloxane en émulsion aqueuse à</li> </ul>	
	50%MA (***)	2,7 g
	- Homopolymère de chlorure de diallyl diméthylamn	nonium
	de Mw ≈ 11000	0,6 g
5	- Distéarate d'éthylèneglycol	1,5 g
	- Monoisopropanolamide d'acides de coprah	0,9 g
	- Acide polyacrylique réticulé (**)	0,2 g
	- Acide citrique qs	pH 5
	- Parfum, Conservateurs	qs
10	- Eau déminéralisée qs	100 g

- (\*) MIRANOL C2M commercialisé par RHONE POULENC
- (\*\*) CARBOPOL 980 commercialisé par GOODRICH

(\*\*\*): Polydiméthylsiloxane (60.000 Cst.) en émulsion non ionique à 50% de matière active commercialisée sous la dénomination DC 2-1691 par la société DOW CORNING

20

## **EXEMPLE 3**

On a préparé un shampooing de composition suivante :

25	- Lauryléthersulfate de sodium (C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> à 70/30) à	
	2,2 moles d'oxyde d'éthylène en solution aqueuse	
	à 70% de MA (MA = matière active)	15,5 gMA
	- Cocobétaïne à 32% MA(*)	3,2 gMA
	- Silicone aminée (***)	1,05 g
30	- Silicone (60 000 cSt) (****)	2 g
	- Homopolymère de chlorure de diallyl diméthyl	
	ammonium de Mw ≈ 11000	0,6 g
	- Hydrolysat de protéine de blé quaternisée	0,1 gMA

	- Mono et distéarate d'éthylèneglycol	1,5 g	}
	- Monoisopropanolamide d'acides de coprah		1- g
	- Acide polyacrylique réticulé (**)		0,2 g
	- Acide citrique qs	рН	5
5	- Parfum, Conservateurs	qs	
	- Eau déminéralisée qs		100 g

- (\*) DEHYTON AB 30 de HENKEL
- (\*\*) CARBOPOL 980 commercialisé par GOODRICH
- (\*\*\*): Amodiméthicone commercialisée en émulsion cationique à 35% de matière active sous la dénomination FLUID DC 939 par la société DOW CORNING (\*\*\*\*): Polydiméthylsiloxane de viscosité 60 000 cSt commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination FLUID DC 200 60 000 cSt.

#### REVENDICATIONS

1- Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins une silicone et au moins un polymère cationique choisi parmi les polymères ou les copolymères comportant au moins des motifs répondant aux formules (I) et/ou (II) :

10

15

5

formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (1 à 5 atomes de carbone) ou R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate, la masse moléculaire moyenne en poids du polymère étant inférieure à 20.000.

20

2- Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que  $R_1$  et  $R_2$ , indépendamment l'un de l'autre, désignent méthyle ou éthyle et  $R_3$  désigne un atome d'hydrogène.

25

3- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polymère cationique est choisi parmi les homopolymères du chlorure de diméthyldiallylammonium.

- 4- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre 5000 et 17.000, et de préférence comprise entre 8000 et 15000.
- 5 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les silicones sont choisies dans le groupe constitué par :
  - (i) les polyalkylsiloxanes;
  - (ii) les polyarylsiloxanes;
- 10 (iii) les polyalkylarylsiloxanes;
  - (iv) les gommes de silicone;
  - (v) les résines de silicone ;

15

20

- (vi) les polyorganosiloxanes, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné :
- (vii) les copolymères blocs ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives ;
- (viii) les polymères siliconés greffés, à squelette organique non siliconé, constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère polysiloxane;
- (ix) les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés, comprenant une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère organique ne comportant pas de silicone;
- (x) ou leurs mélanges.
- 30 6- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères et leurs mélanges.

- 7- Compositions selon la revendication 6, caractérisées par le fait que le ou les agents tensioactifs sont présents à une concentration comprise entre 0,1% et 60% en poids, de préférence entre 3% et 40% en poids, et encore plus préférentiellement entre 5% et 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 8- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère cationique est présent à une concentration comprise entre 0,001 % et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,005 % et 5 % en poids et en particulier entre 0,01 % et 3 % en poids.

10

- 9- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la silicone est présente à une concentration comprise entre 0,001 % et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,005 % et 5 % en poids et en particulier entre 0,01 % et 3 % en poids.
- 20 10- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, d'aprèsshampooing, de composition pour la permanente, le défrisage, la coloration ou la décoloration des cheveux, de composition à rincer à appliquer entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage, de composition lavantes pour le corps.
  - 11- Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes pour le lavage des matières kératiniques.
- 30 12- Procédé de traitement des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 10.

Int tional Application No PCT/FR 98/00670

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/06 A61K7/48		
According to	International Patent Classification(IPC) or to both national classification	ation and IPC	
	SEARCHED		-
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification $A61K$	on symbols)	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that st	uch documents are included in the fields sea	arched
	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)	
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
х	EP 0 526 279 A (OREAL) 3 February	1-9,11, 12	
	see examples		
X	EP 0 219 830 A (DOW CORNING) 29 A see claim 1	1,5	
x	EP 0 059 428 A (KAO CORP) 8 Septe	1-4,6-9, 12	
	see page 16, line 1 - page 17, li see page 36; example 5		
X	WO 93 08787 A (PROCTER & GAMBLE) 13 May 1993 see claims 1,8		1,5
		,	
	<u> </u>	-/	
X Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in	n annex.
° Special ca	tegories of cited documents :	"T" later document published after the inter	national filling date
"A" docume consid	ant defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention	the application but
filing d		"X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot	
which	int which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publicationdate of another n or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the do- "Y" document of particular relevance; the c	laimed invention
"O" docume	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	cannot be considered to involve an inv document is combined with one or mo ments, such combination being obviou	re other such docu-
"P" docume	ent published prior to the international filing date but nan the priority date claimed	in the art. "8." document member of the same patent	•
Date of the	actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international sear	
8	September 1998	15/09/1998	
Name and n	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Couckuyt, P	
1		1	

In: attorial Application No PCT/FR 98/00670

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.
X	WO 94 03152 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 17 February 1994 see the whole document	1-12
X	WO 94 06403 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 31 March 1994 see page 13; example 2	1-12
X	EP 0 521 748 A (OREAL) 7 January 1993	1-9,11, 12
	see examples 	
Α	EP 0 089 749 A (BRISTOL MYERS CO) 28 September 1983 see page 11, paragraph 1 see page 15, paragraph 1; claims	1,6,8
Α	EP 0 115 252 A (CIBA GEIGY AG) 8 August 1984 see claims 1,2	1,8

Information on patent family members

In' Itional Application No
PCT/FR 98/00670

Patent document		Publication			Publication
cited in search report	: 	date		Patent family member(s)	date
EP 0526279	Α	03-02-1993	FR	2678633 A	08-01-1993
		• •	AT	142103 T	15-09-1996
			AU	669108 B	30-05-1996
			AU	1938692 A	07-01-1993
			CA	2073234 A	05-01-1993
			DE	69213371 D	10-10-1996
			DE	69213371 T	16-01-1997
			ES	2091422 T	01-11-1996
			JP	5186318 A	27-07-1993
			us 	5627148 A	06-05-1997
EP 0219830	Α	29-04-1987	US	4744978 A	17-05-1988
			AU	586709 B	20-07-1989
			AU	6433686 A	30-04-1987
			CA	1270443 A	19-06-1990
			DE	3684088 A	09-04-1992
			JP	62103007 A	13-05-1987
			KR	9401000 B	08-02-1994
EP 0059428	Α	08-09-1982	JP	1682758 C	31-07-1992
			JP	57144213 A	06-09-1982
			JP	61060805 B	23-12-1986
			US 	4895722 A 	23-01-1990
WO 9308787	Α	13-05-1993	AT	141784 T	15-09-1996
			AU	674834 B	16-01-1997
			AU	2927292 A	07-06-1993
			BR	9206689 A	02-05-1995
			CA	2120492 A	13-05-1993
			CN	1072589 A	02-06-1993
			CZ	9401025 A	19-10-1994
			DE	69213247 D	02-10-1996
			DE	69213247 T	27-03-1997
			DK	610407 T	16-09-1996
			EP	0610407 A	17-08-1994
			ES	2090702 T	16-10-1996
			FI	941969 A	28-04-1994
			GR	3021118 T	31-12-1996
			HU JP	67994 A 7500609 T	14-03-1995 19-01-1995

Information on patent family members

Ir stional Application No
PCT/FR 98/00670

Patent document cited in search repor	t	Publication date	ĺ	Patent family member(s)	Publication date
WO 9308787	Α	<u> </u>	MX	9206228 A	01-05-1993
3000,0,	,,		NO	941535 A	28-06-1994
			NZ	244925 A	21-12-1995
			PT	101011 A	28-02-1994
			SK	46094 A	08-03-1995
				40094 A	00-03-1995
WO 9403152	Α	17-02-1994	AU	676189 B	06-03-1997
			AU	4706893 A	03-03-1994
			CA	2141328 A	17-02-1994
			CZ	9500302 A	13-09-1995
			EP	0658100 A	21-06-1995
			HU	71956 A	28-02-1996
			JP	7509708 T	26-10-1995
			PL	307345 A	15-05-1995
			SK	15895 A	13-09-1995
			ZA	9305695 A	06-02-1995
WO 9406403	Α	31-03-1994	AU	674340 B	19-12-1996
	• • •	01 00 133 (	ΔÚ	4928593 A	12-04-1994
			CN	1087513 A	08-06-1994
			EP	0661962 A	12-07-1995
			ΜX	9305744 A	31-05-1994
			ZA	9306926 A	20-03-1995
EP 0521748	Α	07-01-1993	FR	2677995 A	24-12-1992
			AT	137109 T	15-05-1996
			AU	667306 B	21-03-1996
			AU	1843792 A	24-12-1992
			CA	2071801 A	22-12-1992
			DE	69210119 D	30-05-1996
			DE	69210119 T	19-09-1996
			DK	521748 T	12-08-1996
			ES	2086686 T	01-07-1996
			GR	3020066 T	31-08-1996
			GR JP	3020066 T 5179297 A	20-07-1993
			GR	3020066 T	
EP 0089749	 A	 28-09-1983	GR JP	3020066 T 5179297 A	20-07-1993
EP 0089749	A	28-09-1983	GR JP US	3020066 T 5179297 A 5650383 A	20-07-1993 22-07-1997 

Information on patent family members

In ational Application No
PCT/FR 98/00670

Can	ont don:		Dub Backer				98/00670
cited i	ent document in search repor	t	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP	0089749 	A		JP	58157713	Α	19-09-1983
EP	0115252	Α	08-08-1984	JP	59135295	Α .	03-08-1984

De internationale No PCT/FR 98/00670

A. CLA C IB	SSEME 6	A61K7/06	DE LA	A61K7/48	3

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentationminimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 526 279 A (OREAL) 3 février 1993 voir exemples	1-9,11, 12
X	EP 0 219 830 A (DOW CORNING) 29 avril 1987 voir revendication 1	1,5
X	EP 0 059 428 A (KAO CORP) 8 septembre 1982  voir page 16, ligne 1 - page 17, ligne 9  voir page 36; exemple 5	1-4,6-9, 12
x	WO 93 08787 A (PROCTER & GAMBLE) 13 mai 1993 voir revendications 1,8/	1,5

Voir la suite du cadre C pour la finde la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
° Catégories spéciales de documents cités:	To decrement observe while each to detect the delay intermediate to the
"A" document définissant l'état général de latechnique, non considéré comme particulièrement partinent	T° document ultérieur publié après ladate de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"E" document antérieur, mais publié à la date dedépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	étre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'Invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	loreque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente
"P" document publié avant la date de dépôtintemational, mais	pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famillede brevets
Date à laquelle la recherche internationale a étéeffectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 septembre 1998	15/09/1998
Nom et adresse postale de l'administrationchargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Couckuyt, P

De de Internationale No PCT/FR 98/00670

Catégorie °	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	and don more distribution of
Categore 1	identification des documents cites, avec, le cas echeant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
Х	WO 94 03152 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 17 février 1994 voir le document en entier	1-12
X	WO 94 06403 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 31 mars 1994 voir page 13; exemple 2	1-12
X	EP 0 521 748 A (OREAL) 7 janvier 1993	1-9,11, 12
	voir exemples	
A	EP 0 089 749 A (BRISTOL MYERS CO) 28 septembre 1983 voir page 11, alinéa 1 voir page 15, alinéa 1; revendications	1,6,8
A	EP 0 115 252 A (CIBA GEIGY AG) 8 août 1984 voir revendications 1,2	1,8

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No PCT/FR 98/00670

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de famille de breve	Date de publication	
			<u> </u>	
EP 0526279 A	03-02-1993	FR 26786		08-01-1993
	•		03 T	15-09-1996
			08 B	30-05-1996
		AU 19386		07-01-1993
		CA 20732		05-01-1993
		DE 692133		10-10-1996
		DE 692133		16-01-1997
		ES 20914		01-11-1996
		JP 51863		27-07-1993
		US 56271	.48 A	06-05-1997
EP 0219830 A	29-04-1987	US 47449	78 A	17-05-1988
		AU 5867	'09 B	20-07-1989
		AU 64336	86 A	30-04-1987
		CA 12704	43 A	19-06-1990
		DE 36840		09-04-1992
		JP 621030		13-05-1987
		KR 94010	00 B	08-02-1994
EP 0059428 A	08-09-1982	JP 16827	58 C	31-07-1992
		JP 571442		06-09-1982
		JP 610608		23-12-1986
		US 48957		23-01-1990
WO 9308787 A	13-05-1993	AT 1417	'84 T	15-09-1996
			34 B	16-01-1997
		AU 29272		07-06-1993
		BR 92066		02-05-1995
		CA 21204	92 A	13-05-1993
		CN 10725	89 A	02-06-1993
		CZ 94010		19-10-1994
		DE 692132	47 D	02-10-1996
		DE 692132	47 T	27-03-1997
			07 T	16-09-1996
		EP 06104		17-08-1994
		ES 20907		16-10-1996
			69 A	28-04-1994
		GR 30211		31-12-1996
		HU 679	94 A	14-03-1995
		JP 75006		19-01-1995

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No PCT/FR 98/00670

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication		
WO	9308787	Α	<u> </u>	MX	9206228	3 A	01-05-1993
		• •	<u>.</u> .	NO	94153		28-06-1994
				NZ	24492		21-12-1995
				PT	10101		28-02-1994
				SK	46094		08-03-1995
WO	9403152	A	17-02-1994	AU	676189	. <b></b> Э В	06-03-1997
				AU	4706893	3 A	03-03-1994
				CA	2141328		17-02-1994
				CZ	950030		13-09-1995
				EP	065810		21-06-1995
				HU	7195		28-02-1996
				JP	750970		26-10-1995
				PL	30734		15-05-1995
				SK	1589		13-09-1995
				ZA	930569		06-02-1995
WO	9406403	Α	31-03-1994	AU	67434	 ) B	19-12-1996
				AU	492859	3 A	12-04-1994
				CN	108751	3 A	08-06-1994
				EP	066196	2 A	12-07-1995
				MX	930574	1 A	31-05-1994
				ZA	930692	5 A	20-03-1995
EP	0521748	Α	07-01-1993	FR	267799		24-12-1992
				AT	13710		15-05-1996
				AU	66730		21-03-1996
				AU	184379		24-12-1992
				CA	207180		22-12-1992
				DE	6921011		30-05-1996
				DE	6921011		19-09-1996
				DK	52174		12-08-1996
				ES	208668		01-07-1996
				GR	302006		31-08-1996
				JP	517929		20-07-1993
				US 	565038 	3 A 	22-07-1997
EP	0089749	Α	28-09-1983	CA	119657		12-11-1985
				JP	176920		30-06-1993
				JP	406008	9 B	25-09-1992

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No
PCT/FR 98/00670

					PCT/FR 98/00670	
Document brevet cite au rapport de recherch	) ne	Date de publication	Me fami	embre(s) de la ille de brevet(s	s)	Date de publication
EP 0089749	Α		JP	5815771	3 A	19-09-1983
EP 0115252	Α	08-08-1984	JP	5913529	5 A	03-08-1984